UEBER DIE EINWIRKUNG VON UNTERCHLORIGER-SÄURE AUF OLEFINPHENOLE - - - - - - - - -UND OLEFINPHENOLÄTHER

Vorgelegt von
Ludwig Kaufmann
Diplomingenieur
aus **Nürnberg.**

Ueber die

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Olefinphenole und Olefinphenoläther.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Ludwig Kaufmann
Diplomingenieur
aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1908.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle vor allem dem Vorstand des organ. chemischen Laboratoriums Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden, für das mir in jeder Hinsicht bewiesene Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

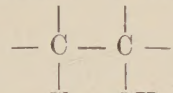
Es sei mir ferner gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. Rohde, der mir in liebenswürdigster Weise seine reiche Erfahrung bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0034

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte organische Verbindungen wurde zuerst von Carius [1]) beim Aethylen ausgeführt und in der Folge auf die homologen Kohlenwasserstoffe [2]), deren Halogensubstitutionsprodukte [3]), sowie auf olefinische Alkohole, Aether, Ketone, Säuren und ungesättigte aromatische Verbindungen [4]) ausgedehnt.

Die Addition erfolgt nach allgemeiner Annahme unter Zerfall der unterchlorigen Säure in Hydroxyl und Chlor, sodass die entstandenen Chlorhydrine den Atomkomplex



enthalten.

Nach A. Michael [5]) geht indessen in den Fällen, in welchen die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome keine besondere Affinität zu Chlor und zu Hydroxyl haben, die Addition primär in der Weise vor sich, dass sich als Komponenten OCl und H bilden, dass aber dann sofort Umlagerung eintritt und Chlorhydrine von oben erwähnter Konstitution entstehen.

Krassuski [6]) fasste die Gesetzmässigkeit, die sich bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Kohlenwasserstoffe der Formel $R.CH:CH_2$ ergibt, in den Satz, dass sich die Hydroxylgruppe vornehmlich dem weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom der Doppelbindung zuwendet:

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 126. (1863) 195.

[2]) A. Michael, Journal für praktische Chemie 63. (1901) 102.

[3]) v. Gegerfelt, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 6. (1873) 720.

[4]) Gg. Wagner, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 32. (1899) 2. 2064.

[5]) Journal für praktische Chemie 60. (1899) 452 und 463.

[6]) Chemisches Central-Blatt 1901. VIII. I. 995.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C:CH_2 + HO\,Cl = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2\,Cl \quad (OH)$$

Isobutylen — Isobutylenchlorhydrin.

Bei Aethylenkohlenwasserstoffen der Formel R.CH:CHR', in denen also auch die zweite Methylengruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituiert ist, können nach Michael[1]) zwei Fälle möglich sein, nämlich Bildung des Chlorhydrins R.CH(OH).CH(Cl).R$_1$ und des Isomeren R.CH(Cl).CH(OH).R$_1$, von denen eines in der Regel vorherrscht.

Bei nicht durch Kohlenwasserstoffresten substituierten Aethylenkohlenwasserstoffen, z. B. bei ungesättigten Säuren, ist die Verteilung von Chlor und Hydroxyl je nach dem besonderen Falle eine wechselnde. Die Acrylsäure CH_2: CH.COOH gibt beispielsweise nach Melikoff[2]) neben der α-Chlormilchsäure $CH_2OH.CHCl.COOH$ auch die korrespondierende β-Säure $CH_2Cl.CHOH.COOH$.

Die Methacrylsäure $CH_2 : C(CH_3).COOH$ liefert dagegen nach demselben Autor[3]) nur β-Chloroxyisobuttersäure

$$CH_2\,Cl.\,C(CH_3)(OH).\,COOH.$$

Die von Glaser[4]) an Atropasäure $C_6H_5.C{=}CH_2$ (COOH) und von Erlenmeyer und Lipp[5]) an Zimmtsäure $C_6H_5.CH:CH.COOH$ ausgeführten Unterchlorigsäure-Additionen ergaben lediglich α-gechlorte Verbindungen, im ersten Beispiele also $C_6H_5C(Cl)<^{CH_2OH}_{COOH}$, im letzteren Falle $C_6H_5.CH(OH).CHCl.COOH$.

---

[1]) Journal für praktische Chemie 60. (1899) 465 und 466.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 257. (1890). 131.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 12. (1879). 2227.
[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie 234. (1886) 210.
[4]) „ „ „ „ „ 147. (1868) 79.
[5]) „ „ „ „ „ 219. (1883) 185.

Während so die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf obige Körperklassen eingehend studiert wurde, fehlte eine solche auf Olefinphenole und Olefinphenoläther vollständig.

Um diese Lücke auszufüllen, wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche mit Eugenol $C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH:CH_2 & (1)\\ OCH_3 & (3)\\ OH. & (4)\end{cases}$ und mit Anethol $C_6H_4\begin{cases}CH:CH.CH_3 & (1)\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$ angestellt. Die Wahl gerade dieser Körper wurde dadurch veranlasst, dass dieselben besonders leicht zugänglich sind und bezüglich ihrer Additionsfähigkeit gegenüber vielen anderen Substanzen, z. B. Brom [1]) eine genaue Untersuchung erfahren haben.

Unterchlorige Säure.

Die Darstellung der nötigen unterchlorigen Säure geschah zuerst nach Erlenmeyer und Lipp [2]) durch Einleiten von Chlorgas in Natriumkarbonatlösung im Sinne der folgenden Gleichung:

$$Na_2CO_3 + H_2O + Cl_2 = HOCl + NaCl + NaHCO_3.$$

In die eingekühlte verdünnte Sodalösung ($^1/_2$ normal) wurde unter möglichstem Ausschluss von Licht eine der obigen Gleichung entsprechende Menge Chlor eingeleitet, das aus Permanganat und Salzsäure entwickelt wurde. Die Entfernung von mechanisch gelöstem Chlor erfolgte durch Schütteln mit Natriumkarbonat. Die Unterchlorigsäurelösung wurde zur Ermittelung ihres Gehaltses mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach Zusatz von Jodkalium und freier Schwefelsäure titriert.

Wohl [3]) stellt die unterchlorige Säure durch Einleiten von Chlor in Natriumbikarbonatlösung her. Die obige

[1]) Eugenol: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 28. (1895) 2. 2082.

Anethol: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 28. (1895) 3. 2714.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 219. (1883) 185.

[3]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 40 (1907) 94.

Gleichung wäre demnach als die erste Phase der Unterchlorigsäurebildung anzusehen; die zweite Phase besteht in der Zersetzung des primär gebildeten Bikarbonats durch Ueberschuss von Chlor gemäss der Wohl'schen Gleichung:

$$NaHCO_3 + Cl_2 = HOCl + NaCl + CO_2.$$

Nach dieser Methode wurde ebenfalls unterchlorige Säure dargestellt: 50 gr Bikarbonat wurden in 600 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung und Rühren mittels der Turbine solange Chlor eingeleitet, bis das Bikarbonat beinahe verschwunden war und Bariumchlorid beim Erhitzen mit einer Probe der Lösung nur schwache Trübung hervorrief.

Als einfachster Weg zur Bereitung von unterchloriger Säure ergab sich aber das Freimachen derselben aus Natriumhypochloritlösung mit Hilfe von Kohlensäure. Die Herstellung des Hypochlorits geschah durch Umsetzung von mit Wasser dünn angeriebenem Chlorkalk mit soviel Sodalösung, bis aller Kalk als Calciumkarbonat gefällt war. Die nur als schwache Säure wirkende Kohlensäure vermochte nicht alle unterchlorige Säure aus dem Hypochlorit freizumachen; es stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein, da die freigewordene unterchlorige Säure ihrerseits zum Teil auf das entstandene Natriumkarbonat wirkte. Bei den ersten Versuchen wurde deshalb ein grösserer Ueberschuss der unterchlorigen Säure genommen, um diesen Fehler auszugleichen.

Anlagerung an Eugenol.

Die Versuche mit Eugenol, mehrfach variiert, verliefen resultatlos, da stets vollkommene Verharzung unter Wärmeentwicklung eintrat. Um den etwaigen störenden Einfluss der Hydroxylgruppe des Eugenols zu paralysieren, wurde die Anlagerung mit Benzoyleugenol[1]) vorgenommen, das durch Benzoylieren von Eugenol mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann erhalten wurde. Unterchlorigsäurelösung verhielt sich indes

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 15. (1882) I. 2067.

zu Benzoyleugenol indifferent; es erfolgte zwar keine Oxydation des Körpers, aber auch keine Addition von unterchloriger Säure.

Anlagerung an Anethol.

Da die Versuche zur Herstellung von Eugenolchlorhydrin aussichtslos schienen, wurden sie mit Anethol weitergeführt und zwar hier mit besserem Erfolg.

Die anfänglichen Anlagerungen erfolgten mit überschüssiger wässeriger Unterchlorigsäurelösung in der Weise, dass in die eisgekühlte Lösung derselben Anethol in Aetherlösung unter gleichzeitigem kräftigem Umrühren mittels der Turbine eingetragen wurde. Die weiteren Anlagerungen wurden, um eine bessere Ausnützung der unterchlorigen Säure zu erzielen, mit Natriumhypochloritlösung von bestimmtem Gehalte an wirksamem Chlor unter gleichzeitigem Eintragen von ätherischer Anethollösung und Einleiten von Kohlensäure unter sonst gleichen Versuchsbedingungen vorgenommen. Der Gehalt der Hypochloritlösung an unterchloriger Säure war je nach Konzentration der Lösung schwankend von 1—5%. Das Anethol wurde ausserdem auch in benzolischer Lösung oder direkt mit Unterchlorigsäurelösung behandelt. Indes bildete sich stets ein in physikalischer Beziehung und im Chlorgehalt gleiches Produkt.

Die Beendigung der Reaktion konnte nicht genau festgestellt werden, da nur grössere, nicht in Reaktion getretene Mengen von Anethol durch teilweises Erstarren des Reaktionsproduktes ermittelt werden konnten. Ein Zurückbleiben von unverändertem Anethol wurde daher durch Anwendung von soviel unterchloriger Säure verhütet, dass ein Ueberschuss davon auch nach längerer Dauer der Einwirkung (im Mittel 3—6 Stunden) noch vorhanden war.

Das bei den verschiedenen Versuchen gewonnene gelbe Oel erstarrte auch bei intensivem Abkühlen nicht, war stark chlorhaltig, roch süsslich aromatisch, etwas an Anethol erinnernd und dunkelte beim Aufbewahren stark

nach. Mit Wasser trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäureabspaltung ein, noch mehr in der Wärme. Die Ausbeute, auf Anetholchlorhydrin berechnet, war zum Teil beinahe theoretisch, zum Teil sogar höher als theoretisch möglich. In einem Versuche wurden aus 15 gr Anethol 19,5 gr Reaktionsprodukt (theoretisch 20,3 gr), in anderen Versuchen aus 50 gr Ausgangsmaterial 66 gr gechlortes Produkt (theoretisch 67,7 gr), aus je 100 gr Anethol mehrmals 137 gr Oel erhalten. Die letzteren Ausbeuten betrugen mehr wie das Theoretische (135,4 gr).

Die im Anschluss daran vorgenommenen Chlor-Bestimmungen nach Carius ergaben bei verschiedenen Additionsprodukten verschiedener Darstellung folgenden Chlorgehalt:

1. 24,9 %	3. 24,68 %	5. 25,1 %
2. 24,7 %	4. 24,8 %	6. 24,56 %

Das für Anetholchlorhydrin theoretische Chlor beträgt 17,7 %, mithin haben die verschiedenen Versuchen entstammenden Reaktionsprodukte einen im Durchschnitt 7 % höheren Chlorgehalt.

In einem Falle stimmte allerdings die Analyse eines anscheinend in gleicher Weise bereiteten Oeles theoretisch im Chlorgehalt, Kohlenstoff und Wasserstoff genau auf das normale Chlorhydrin (17,6 % Chlor, 59,75 % Kohlenstoff, 6,49 % Wasserstoff; auf Chlorhydrin berechnet: 17,67 % Chlor, 59,82 % Kohlenstoff, 6,53 % Wasserstoff), ohne dass es durch Modifikation der Darstellungsweise gelang, im Laufe der Untersuchungen das reine Produkt wieder zu erhalten.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt war bei den verschiedenen Oelen untereinander ungefähr gleich.

1. Bei Anwendung von 0,2592 gr Substanz wurden 0,5341 gr Kohlendioxyd und 0,1645 gr Wasser erhalten;
2. Bei Anwendung von 0,1702 gr Substanz resultierten 0,3519 gr Kohlendioxyd und 0,1042 gr Wasser;
3. 0,2124 gr Substanz gaben 0,4416 gr Kohlendioxyd und 0,1367 gr Wasser und

4. 0,2094 gr Substanz 0,4338 gr Kohlendioxyd und 0,1310 gr Wasser. Daraus berechnet sich der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff:

	1.	2.	3.	4.
C	56,2 %	56,38 %	56,7 %	56,5 %
H	7,1 %	6,85 %	7,2 %	7,0 %.

Wasserdampfdestillation des Anlagerungsproduktes.

Zur Untersuchung und Identifizierung des Oeles wurden verschiedene Wasserdampfdestillationen mit Zugabe von Calciumkarbonat zur Bindung der frei werdenden Salzsäure ausgeführt. Das sehr langsam übergehende, schwach gelbliche Destillat, in der Quantität die Hälfte des angewandten Additionsproduktes, war ziemlich chlorhaltig und stellte ein dünnflüssiges, im Geruch an Anethol erinnerndes Oel vor, das in Kältemischung nicht erstarrte, während im Destillationskolben ca. 1/4 der ursprünglichen Substanzmenge als dunkles, streng aromatisch riechendes, dickflüssiges und stark chlorhaltiges Harz zurückblieb, das nicht weiter verarbeitet wurde.

Da im Ausgangsmaterial das α-Chlorhydrin und daraus durch Wasserdampfdestillation entstandenes Anetholglykol zu vermuten war, wurde das ölige Destillat nach Schotten-Baumann zu benzoylieren versucht. Es bildete sich auch ein benzoylierter Körper, allerdings neben viel chlorhaltigem Oel, das vorläufig ausgeschaltet wurde. Das feste benzoylierte Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt und als weisser, chlorfreier, in Prismen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 85° erhalten.

Die Menge dieser Substanz betrug durchschnittlich 1/4 — 1/6 der Quantität des durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillates.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

1. 0,2457 gr Substanz 0,6675 gr Kohlendioxyd und 0,1305 gr Wasser;
2. 0,2483 gr Substanz 0,6706 gr Kohlendioxyd und 0,1274 gr Wasser,

woraus sich berechnet

	1.	2.
C	73,55 %	73,69 %
H	5,90 %	5,74 %

Der Körper ist deshalb als

$$\text{Dibenzoylanetholglykol } C_6H_4 \begin{cases} OCOC_6H_5 \quad OCOC_6H_5 \\ \quad \backslash \qquad\quad / \\ CH - CH.CH_3 \quad (1) \\ OCH_3 \quad (4) \end{cases}$$

anzusprechen (theoretisch 73,8 % C; 5,69 % H), hervorgegangen aus dem entsprechenden Glykol

$$C_6H_4 \begin{cases} CH(OH).CH(OH).CH_3 \quad (1) \\ OCH_3 \quad (4). \end{cases}$$

Anetholglykol.

An dieser Stelle erschien es interessant, die bisher bekannt gewordenen Herstellungsmethoden des Anetholglykols zu prüfen und die Verbindung auf ihre Eigenschaften zu untersuchen.

Bei der Oxydation des Anethols mit 1%iger Permanganatlösung nach Wagner[1]) wurde trotz wiederholter Versuche stets Anissäure und nie Glykol erhalten, obwohl vorsichtig in der Kälte gearbeitet wurde. Balbiano und Nardacci[2]) erhielten nach dieser Methode ebenfalls ein negatives Resultat.

Erst das Verfahren von Balbiano und Paolini[3]), Anethol einer gemässigten Oxydation mit Merkuriacetat zu unterwerfen, führte zum Ziele.

20 gr Anethol wurden in ätherischer Lösung mehrere Tage mit einer Lösung von 20 gr Merkuriacetat in 100 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatnr geschüttelt, wobei ein

---

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 24. (1891) 2. 3488.

[2]) Gaz. chim. ital. 36. I. 257—263,
Chemisches Central-Blatt 1906. II. 120.

[3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 11. II. 65—69.
Chem. Central-Blatt 1902. II. 843 u. 1906. II. 120.

reichlicher Niederschlag von Merkuroacetat entstand. Nach Filtration des Letzteren und Ausäthern der Reaktionsflüssigkeit wurde ein anscheinend nur aus Anethol bestehendes Oel erhalten, das zur Lösung von etwa entstandenem ätherlöslichem Glykol mit Wasser in der Wärme geschüttelt wurde. Diese wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und ein farbloser Syrup erhalten, der sich in warmem Wasser, Aether und Alkohol leicht löste, beim Abkühlen fest wurde und dann bei gewöhnlicher Temperatur teigig blieb. Beim langsamen, freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung entstand ein weisser, krystallinischer Körper, der sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigaether löste und unlöslich in Petrolaether war. Die Verbindung begann schon bei 55° zu sintern und war bei 76° vollständig geschmolzen. (Nach Balbiano schmilzt das Glykol von 89—98°.) Beim Erhitzen im Probierröhrchen schmolz und destillierte sie unzersetzt. Im Vacuum-Exsiccator nahm die Substanz nicht an Gewicht ab; im Toluolbad auf 105° erhitzt, verflüchtigte sich von der exsiccatortrockenen Substanz in gleichen Zeiträumen gleichviel (3,6 % in 2 Stunden; 1 Mol. Wasser müsste 9% Gewichtsverlust entsprechen).

Die Analyse ergab:

1. Bei Anwendung von 0,2327 gr Substanz 0,5603 gr Kohlendioxyd und 0,1666 gr Wasser;
2. bei Anwendung von 0,1971 gr Substanz 0,4748 gr Kohlendioxyd und 0,1364 gr Wasser, mithin

	1.	2.	Theoretisch
C	65,66 %	65,7 %	65,89 %
H	8,02 %	8,1 %	7,74 %.

Die Benzoylierung wurde glatt erzielt, doch gelang es auffallender Weise nicht, die Substanz krystallisiert zu erhalten.

Eine Abkürzung der obigen Darstellung des Anetholglykols, bei der ca. 50 % des angewandten Anethols in Glykol übergingen, gelang dadurch, dass Anethol mit der Merkuriacetatlösung am Rückflusskühler einige Stunden erhitzt wurde. Es bildete sich Glykol bis zu 60 % der theoretischen Ausbeute.

Weitere Versuche zur Chlorabspaltung aus dem Unterchlorigsäure-Anethol-Additionsprodukt.

Zur leichteren Abspaltung des Chlors wurde das ursprüngliche Anlagerungsprodukt mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung längere Zeit (4 Stunden) auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt. Das entstandene gelblichbraune Oel von eigentümlich brenzlichem Geruche enthielt auch nach Wiederholung der Natriumäthylatbehandlung noch soviel Chlor, dass eine weitere Charakterisierung aussichtslos schien.

Alkoholisches Alkali verhielt sich in gleicher Weise.

Silberacetat in essigsaurer Lösung vermochte auch nach längerem Erhitzen nicht die gesamte Chlormenge aus dem Ausgangskörper zu entfernen; lediglich $^1/_2 - ^1/_3$ des Chlorgehaltes konnten bei verschiedenen Wiederholungen als Chlorsilber gefällt werden.

Feuchtes Silberoxyd reagierte beim Erhitzen mit der Substanz analog.

Bei Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf die in Eisessig gelöste Substanz mit Hilfe von 2%igem Natriumamalgam im Ueberschuss zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in der Wärme, war das Reaktionsprodukt ebenfalls noch stark chlorhaltig, desgleichen bei Ausführung des Versuchs in alkalischer Lösung.

Oxydation.

Die schwere Abspaltbarkeit allen Chlors führte zur Vermutung, dass neben der Anlagerung der unterchlorigen Säure eine Kernchlorierung eingetreten sein konnte.

Das Ausgangsprodukt wurde deshalb einer vorsichtigen Oxydation mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von geringen Mengen Kaliumkarbonat unterworfen, die glatt unter reichlicher Ausscheidung von Braunstein verlief. Nach Filtration des Letzteren wurde die farblose Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, der entstandene weisse Niederschlag durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt und als eine bei 178° schmelzende or-

ganische Säure mit etwas Chlorgehalt identifiziert. Die Chlormenge wurde durch Analyse nach Carius und durch Glühen mit Aetzkalk ermittelt und betrug nur 1,5 %. Dies erlaubt den Rückschluss, dass

1. nur eine ganz unvollständige Kernchlorierung stattgefunden hat, da eine Monochloranissäure[1]) 19,09 % Chlor enthalten muss, demnach trotz des glatten Schmelzpunktes von 178° im Wesentlichen Anissäure mit wenig Monochloranissäure vorliegt, und dass
2. die Differenz (5,5 %) im Chlorüberschuss (7 %) notwendigerweise der Beimischung einer anderen in der Seitenkette höher chlorierten Substanz zugeschrieben werden muss.

Das Anlagerungsprodukt mit im Durchschnitt 24,8 % Chlor ist folglich ein Gemisch verschiedener Körper.

Variation der Anlagerungsbedingungen.

Das bisher dargestellte Anlagerungsprodukt war stets mit Ueberschuss von unterchloriger Säure bereitet. Es wurde daher nunmehr versucht, Kernchlorierung und höhere Chlorierung der Seitenkette durch Anwendung der theoretisch nötigen Menge von unterchloriger Säure zu vermeiden.

Das in gleicher Weise wie bei früheren Anlagerungen erhaltene Oel hatte starken Anisgeruch und stets geringeren Chlorgehalt (15,9—16,5 %), als dem Chlorhydrin mit 17,7 % Chlor entsprach, weshalb es nahe lag, eine Beimischung von unverändertem Anethol zu vermuten. Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entstand chlorfreie Anissäure[2]) vom Schmelzpunkt 184°, ein Beweis, dass eine Kernchlorierung nicht eingetreten ist.

Zur Feststellung einer Beimengung von Anethol wurde dieses kernchlorfreie Additionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat war ganz schwach chlorhaltig, hatte starken Anisgeruch und erstarrte beim Ab-

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 56 (1845). 312.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 141 (1867). 248.

kühlen teigförmig. Um freies Anethol nachzuweisen, wurde dieses Destillat in absolut ätherischer Lösung mit ätherischer Bromlösung tropfenweise bis zum Stehenbleiben der Bromfärbung versetzt. Beim Abkühlen krystallisierte daraus ein fester, weisser Körper, der nach Umkrystallisieren aus Aether bei 65° schmolz und 51,8% Brom enthielt, also identisch mit dem Anetholdibromid $C_6H_4 \begin{cases} CHBr.CHBr.CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ von Wallach und Pond[1]) ist. Das Vorhandensein von freiem Anethol war hierdurch bewiesen.

Bei Anwendung von 2% Ueberschuss an unterchloriger Säure enstand ein Additionsprodukt, welches zwar 17,2% Chlor, aber noch freies Anethol enthielt, das wie oben ermittelt wurde. Da ebenfalls kein Kernchlor vorhanden war, ist der zufällig beinahe reines Chlorhydrin (17,7%) andeutende Chlorgehalt des Präparates der Beimischung eines in der Seitenkette höher chlorierenden Körpers zu verdanken.

Diese Versuche gestatten die Annahme, dass die vorhandene unterchlorige Säure nur zur teilweisen Anlagerung kommt und zum Teil chlorierende und rückwirkend oxydierende Wirkung ausübt:

$$2\ (2\,HOCl = H_2O + Cl_2 + O)$$
$$O_2 + HOCl = HClO_3$$
$$\overline{5\ HOCl = 2\,H_2O + 2\,Cl_2 + HClO_3}$$

Dies erklärt bei Anwendung der theoretisch nötigen Menge unterchloriger Säure die Bildung des in der Seitenkette höher chlorierten, vorerst noch unbekannten Körpers, wobei die äquivalente Menge Anethol der Anlagerung entgeht. Bei grösserem Unterchlorigsäure-Ueberschuss wird das Anethol vollkommen in Additionsprodukt und chlorierten Körper verwandelt unter schwacher Kernchlorierung (1,5%). Trotzdem ist die Anlagerung mit stärkerem Unterchlorigsäure-Ueberschuss vorzuziehen, da die ganze Gewichtsmenge des Anethols in Reaktion tritt.

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 28. (1895) 3. 2714.

Als in der Seitenkette höher chlorierte Substanzen kommen in Betracht der Unterchlorigsäureester des Chlorhydrins $C_6H_4 \begin{matrix} CHCl.CHOCl.CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ (30,2% Chlor) und das Anetholdichlorid $C_6H_4 \begin{matrix} CHCl.CHCl.CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ (32,4% Chlor).

Zur Untersuchung der etwaigen Anwesenheit von Unterchlorigsäureester wurde eine Probe des Ausgangsmaterials mit alkoholischem Kali in der Kälte im Ueberschuss geschüttelt. Unterchlorigsaures Kali, das sich bei Anwesenheit des Esters hätte bilden müssen, war nicht zu konstatieren, da aus zugesetztem Jodkalium beim Ansäuern mit Schwefelsäure kein Jod entstand.

Anetholdichlorid.

Da eine Beimischung von Anetholdichlorid auf einfachem Wege nicht zu ermitteln war, erfolgte die direkte Darstellung des Dichlorides nach Darzens[1]) — nur wurde nicht Tetrachlorkohlenstoff, sondern Chloroform verwendet —, um mit Hilfe der Wasserdampfdestillationsprodukte des Dichlorids und verschiedener daraus hergestellter Derivate eine Beimengung desselben im Additionsprodukt konstatieren zu können.

Auf in Chloroform gelöstes Anethol wurde soviel Chlor einwirken lassen, als 2 Molekülen desselben (100 gr Anethol — 47,87 gr Chlor) entsprach. Die Addition vollzog sich glatt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vacuum-Exsiccator hinterblieb eine schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die 31,89% Chlor enthielt und als genügend reines Anetholdichlorid (theoretisch 32,3 %) gelten konnte. (0,5723 gr zur Chlorbestimmung angewandter Substanz gaben 0,7381 gr Chlorsilber).

Die Wasserdampfdestillation dieses Dichlorids nach Zusatz von gefälltem Calciumkarbonat verlief äusserst langsam (100 gr Dichlorid erforderten 2 Arbeitstage). Das

[1]) Comptes rendues de l'Acad. des scienses 124. 563—65. Chemisches Central-Blatt 1897. 1. 804.

gelbliche Destillat (66 gr) war dünnflüssig, etwas chlorhaltig und hatte aromatischen Geruch; der Rückstand, in einer Menge von 19 gr, war ein dunkles, dickflüssiges, chlorhaltiges Oel.

Eine Benzoylierung des Destillates gelang nicht; Glykol ist folglich abwesend.

Ammoniakalische Silberlösung wurde vom Destillat schon in der Kälte unter Bildung eines starken Silberspiegels reduziert; in der Wärme erfolgte die Reduktion augenblicklich. Diese Aldehydeigenschaft zeigte sich auch weiter bei der Behandlung des Destillates mit Natriumbisulfitlösung, die a) reichliche Mengen fester, chlorfreier Doppelverbindung lieferte (62 gr), neben b) 30 gr intakt gebliebenem gelblichem, chlorhaltigem Oel von anisähnlichem Geruch, das in Kältemischung nicht erstarrte und keine Aldehydeigenschaften hatte.

a) Die mit Aether gut ausgewaschene Doppelverbindung wurde durch Erhitzen mit Natriumkarbonatlösung zersetzt und gab 36 gr eines farblosen, ganz schwach, aber angenehm riechenden Oeles von ausgesprochenen Aldehydeigenschaften, das bei 254° (719 mm) konstant überging, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol, Aether und Chloroform war und schon bei schwachem Erhitzen mit Natronlauge unter Bildung einer geruchlosen, gelben, strengflüssigen Masse verharzte.

Die Analyse dieses Aldehyds ergab

1. bei Anwendung von 0,1758 gr Substanz 0,4702 gr Kohlendioxyd und 0,1182 gr Wasser;
2. bei Anwendung von 0,2010 gr Substanz 0,5380 gr Kohlenstoffdioxyd und 0,1366 gr Wasser, mithin

	1.	2.
C	72,94 %	73,0 %
H	7,52 %	7,6 %

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanz stimmen überein mit dem von Tiffenau[1]) dargestellten

[1]) Comptes rendues 140. 593.

Paramethoxyhydratropaaldehyd

$$C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3).C\begin{cases}O\\H\end{cases}\\OCH_3\end{cases}$$

(C 73,1 %; H 7,37 %), dessen Darstellung durch Behandlung von Anethol in alkoholischer Lösung mittels Quecksilberoxyd und Jod Bougault[1]) angab.

Der Aldehyd (10 gr in alkoholischer Lösung) liess sich mit Hydroxylamin (4,24 gr salzsaures Hydroxylamin und und 3,2 gr Natriumkarbonat in konzentriert wässeriger Lösung) leicht in ein festes, weisses Oxim (Ausbeute 10,5 gr; theoret. 10,9 gr verwandeln, das bei 98° schmolz, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Petroläther war. (Nach Bougault Schmelzpunkt 96°.)

Die Stickstoffbestimmung ergab für 0,1652 gr Substanz 12 ccm Stickstoff bei 723 mm und 20°, also 7,89 % Stickstoff entsprechend; theoret. 7,83 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ferner das Semikarbazon hergestellt.

Zu 2 gr des Aldehyds in alkoholischer Lösung wurden 1,5 gr Semikarbazid-Chlorhydrat (theoretisch 1,36 gr) und 1,5 gr Natriumacetat (theoretisch 1,13 gr), beides in konzentrierter wässeriger Lösung zugesetzt und nach etwa 1/4stündigem Erwärmen der durch Alkohol geklärten Flüssigkeit in Wasser eingegossen. Das Reaktionsprodukt lieferte einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich war und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 2,5 gr, theoretisch 2,7 gr. Der Schmelzpunkt wurde zu 132° gefunden; Balbiano und Paolini[2]) geben 134° an.

0,2386 gr Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 41,7 ccm Stickstoff bei 723 mm und 20°, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 18,97 % (theoretisch 18,87 %).

Bei der Oxydation des Aldehyds mittels ammoniakalischer Silberlösung entstand die korrespondierende Säure $C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3).COOH\\OCH_3\end{cases}$[3]). Hierbei wurde wie folgt verfahren:

[1]) Bulletin Soc. Chim. Paris (3) 25. 446—48.
[2]) Gaz. chim. ital. 36. 1. 291—301.
[3]) Chemisches Central-Blatt 1900. II. 260.

4 gr Aldehyd wurden mit 500 ccm Wasser zur Emulsion geschüttelt und eine ammoniakalische Silberlösung vorsichtig im Ueberschuss zugefügt. Zur Bereitung dieser Silberlösung wurden 10 gr Silber (theoret. nötig 5,2 gr = 5,6 gr Silberoxyd) in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Barythydrat gefällt und das Silberoxyd nach gutem Auswaschen in Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Silberlösung wurde 3 Stunden mit dem im Wasser verteilten Aldehyd kräftig geschüttelt. Das sofortige Auftreten eines starken Silberniederschlages dokumentierte die Oxydation. Die Reaktionsmasse wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Neben ziemlichen Mengen Silbersulfat fiel ein weisser, krystallinischer Körper (ca. 3 gr) aus, der vom Silbersulfat durch Ausäthern getrennt wurde, sich gut in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wenig in kaltem Wasser löste. Der Schmelzpunkt von 57°, sowie die Eigenschaft, sich mit Natriumbikarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung zu lösen und beim Ansäuern wieder auszufallen, bewiesen die Identität mit der p-Methoxyhydratropasäure.

b) Der andere Teil des Anetholdichlorid-Wasserdampfdestillates, welcher keine Aldehydeigenschaften hatte, wurde in ein Oxim überzuführen versucht, doch war das erhaltene Produkt unverändert das Ausgangsmaterial ohne Stickstoffgehalt. α-Keton $C_6H_4 \begin{cases} CO.CH_2.CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ liegt somit nicht vor.

Im Anschluss daran wurde eine Vacuumdestillation dieses Oeles vorgenommen, wobei der Hauptteil zwischen 128—140° bei 12 mm Druck schwach chlorhaltig überging und eine kleine Menge stark chlorhaltiger Rückstand blieb. Der Hauptteil der Destillation wurde wegen der vermuteten Anwesenheit von Anetholoxyd, das sich nach Hoering[1]) leicht in β-Keton $C_6H_4 \begin{cases} CH_2.CO.CH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$ bei höherer Temperatur umlagert, bis 260° am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass die von Hoering bei der Umlagerung beobachtete

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 38. (1905) 3, 3479.

Reaktion eintrat. Das Produkt destillierte dann bei 254 bis 260° über, gab aber weder mit Bisulfit noch mit Hydroxylamin eine Verbindung, weshalb Anetholoxyd abwesend ist. Die Zusammensetzung dieses Anteiles wurde als unwesentlich für die Wiedererkennung desselben nicht näher festgestellt.

β-Chlorhydrin, α-Oxy-β-chlor-dihydroanethol.

50 gr Anetholdichlorid wurden analog der β-Bromhydrin-Herstellung nach Hoering[1]) mit 100 gr Aceton gelöst und 40 gr Wasser, sowie 20 gr gekörnten Marmor zur Bindung der entstehenden Salzsäure zugefügt und längere Zeit erhitzt:

$$C_6H_4\begin{cases}CHCl.CHCl.CH_3\\OCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CHOH.CHCl.CH_3\\OCH_3\end{cases}$$

100 gr Dichlorid benötigen theoretisch 8,23 gr Wasser und geben 91,6 gr β-Chlorhydrin neben 16,65 gr Salzsäure, zu deren Neutralisation 23,15 gr Calciumkarbonat gebraucht werden.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders aber beim Erhitzen entstand reichlich Kohlensäure. Nach fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde die entstandene, am Boden des Kolbens befindliche Chlorcalciumlauge abgehebert, nochmals 40 gr Wasser zugesetzt, nach abermaligem dreistündigem Erhitzen die Acetonlösung abgehoben, das Aceton abdestilliert und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das β-Chlorhydrin wurde nach dem Abdestillieren des Aethers als bräunlich gefärbtes, im Geruch sehr an das Chlorhydrin-Anlagerungsgemisch erinnerndes Oel in einer Menge von 43 gr erhalten.

Die Chlorbestimmung ergab einen Gehalt von 18,1 % Chlor (theoretisch 17,7 %). Die angewandte Substanz betrug 0,1849 gr, das gefundene Chlorsilber 0,1354 gr.

Bei der Wasserdampfdestillation von 20 gr des so erhaltenen β-Chlorhydrins wurden 12 gr gelblich öliges

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellsch. 38 (1905) 3. 3458—63.

Destillat und 3 gr dickköliger, rotbrauner Rückstand gebildet. Das Destillat war schwach, der Rückstand stark chlorhaltig; ersteres wurde mit Bisulfat behandelt. Hierbei entstand eine Doppelverbindung in guter Ausbeute (12 gr), die mit Aether ausgewaschen und mit Natriumkarbonatlösung zersetzt wurde und 6,5 gr eines Oeles mit allen Eigenschaften des p-Methoxyhydratropaaldehydes lieferte. (Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung, Siedepunkt 254° bei 719 mm, Oxim vom Schmelzpunkt 98° und Semicarbazon mit 132° Schmelzpunkt.)

Von dem mit Bisulfit nicht reagierenden Anteil des Destillates (fast $5^1/_2$ gr) wurde versucht, ein Benzoylprodukt und ein Oxim herzustellen. Da aber in beiden Fällen keine Reaktion eintrat, ist die Abwesenheit von Anetholglykol und von α-Keton, Anisyläthylketon bewiesen.

Beim Erhitzen der Substanz für sich bildete sich kein β-Keton, da Bisulfit keine Doppelverbindung gab. Anetholoxyd fehlt demnach.

Dieser Anteil der Wasserdampfdestillation des β-Chlorhydrins stellt mithin denselben Körper vor, der neben Aldehyd auch bei der Destillation des Dichlorids mit Wasserdampf erhalten wurde. Auch das Verhältnis der Aldehydmenge zum öligen Anteil ist in beiden Fällen dasselbe. Daraus geht hervor, dass bei der Wasserdampfdestillation des Dichlorids sich erst β-Chlorhydrin bildet, das dann teilweise nach folgender Gleichung in Aldehyd übergeführt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}CHCl.\,CHCl.\,CH_3\\OCH_3\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CHOH.\,CHCl.\,CH_3\\OCH_3\end{cases}$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{cases}CHOH.\,C.\,CH_3\\OCH_3\quad /\backslash\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}C(CH_3):CHOH\\OCH_3\end{cases}$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{cases}CH(CH_3).C\begin{cases}O\\H\end{cases}\\OCH_3\end{cases}$$ [1])

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 40. (1907) 4990.

Anetholoxyd.

Um vom β-Chlorhydrin zum α-Chlorhydrin zu gelangen, war der Umweg über das Anetholoxyd erforderlich, das durch Behandeln von β-Chlorhydrin mit alkoholischem Alkali erhalten wurde analog der Darstellung aus β-Bromhydrin nach Hoering[1]).

20 gr β-Chlorhydrin in alkoholischer Lösung wurden mit 10 gr (theoretisch 5,6 gr) in Alkohol gelöstem Kalihydrat auf dem Wasserbade während 3 Stunden erhitzt:

$$C_6H_4\begin{cases}CHOH.CHCl.CH_3\\OCH_3\end{cases} + KOH$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH.CH.CH_3\\OCH_3\end{cases} + HCl + H_2O$$

Beim Zusatz des alkoholischen Kalis entstand schon in der Kälte ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde Wasser zugesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Das hinterbleibende, schwach chlorhaltige Oel, 16 gr, wurde im Vacuum destilliert und bei einer Temperatur von 132—138° bei 12 mm Druck, 13 gr (theoretisch 16,4 gr) Anetholoxyd als wasserhelles, chlorfreies, schwer bewegliches Oel von Glycerinkonsistenz erhalten, das unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether war und mit Bisulfit keine Verbindung gab. Beim Erhitzen mit Essigsäure, sowie beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 120° während 4 Stunden gab eine Probe der Substanz ein bräunliches Oel, welches mit Bisulfit eine feste krystallinische Doppelverbindung bildete und aus dieser durch Soda freigemacht, in ein Oxim vom Schmelzpunkt 72° verwandelt werden konnte. Dabei wurde demnach das Anetholoxyd in Anisylaceton übergeführt.

Die Analyse des wasserhellen Oeles stimmte auf Anetholoxyd:

1. 0,1821 gr Substanz gaben 0,4868 gr Kohlenstoffdioxyd und 0,1221 gr Wasser;

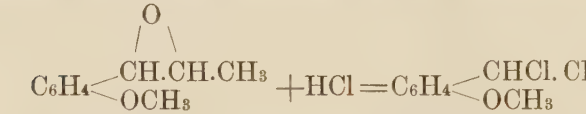
[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 38. (1905) 3. 3470.

2. 0,2225 gr Substanz lieferten 0,5953 gr Kohlenstoffdioxyd und 0,1514 gr Wasser, woraus sich berechnet

	1.	2.	Theoret. f. Anetholoxyd
C	72,91 %	72,97 %	73,12 %
H	7,5 %	7,61 %	7,37 %

α-Chlorhydrin, α-Chlor-β-oxy-dihydroanethol.

5 gr des Anetholoxyds wurden in Aether gelöst und unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet:



Es trat Erwärmen unter Braunfärbung der ätherischen Lösung ein. Nach Sättigung der Lösung mit Salzsäure wurden Aether und überschüssige Salzsäure durch Evacuieren entfernt. Die anfangs dickölige aromatische Substanz wurde allmählig dünnflüssig und verlor konstant geringe Mengen Chlorwasserstoff. Nachdem durch länger fortgesetztes Evacuieren und Stehenlassen über Natronkalk eine möglichste Befreiung der Substanz von freier Salzsäure angestrebt worden war, folgte die Chlorbestimmung:

1. 0,2360 gr Substanz lieferten 0,1608 gr Chlorsilber;
2. 0,2155 gr Substanz gaben 0,1449 gr Chlorsilber, woraus sich berechnet:

	1.	2.	Theoretisch.
Chlor	16,85 %	16,62 %	17,7 %

Das α-Chlorhydrin scheint demnach eine kleine Menge noch unverändertes Anetholoxyd zu enthalten.

Die Wasserdampfdestillation des α-Chlorhydrins lieferte zum grössten Teile Glykol, das durch Benzoylieren ermittelt wurde. (Dibenzoat vom Schmelzpunkt 85°). Daneben entstand ganz wenig Oel, das eine Bisulfitdoppelverbindung und ein Oxim (Schmelzpunkt 72°) gab. Diese Beimengung von β-Keton[1]) ist indes wohl auf unverändert gebliebenes Anetholoxyd zurückzuführen.

[1]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 38. (1905) 3. 3479.

Vergleichende Untersuchung des Wasserdampfdestillates vom Anethol-Unterchlorigsäure-Additionsgemisch.

Die Untersuchung der Produkte der Wasserdampfdestillate vom Anetholdichlorid, β-Chlorhydrin und α-Chlorhydrin gab nun die Möglichkeit, das Gemisch, welches dnrch Wasserdampfdestillation des Anlagerungsproduktes von unterchloriger Säure an Anethol entstanden war, zu zerlegen und zu charakterisieren.

Das Destillat wurde benzoyliert und mit Wasserdampf behandelt. Hierdurch blieb das Dibenzoylanetholglykol unverändert zurück, während ein gelbliches Oel als Hauptmenge (über $^3/_4$ des Destillates) überging. Dieses gelbliche Oel gab Bisulfitdoppelverbindung in grosser Quantität und daneben ca. 45 % eines Oeles, das dem beim Dichlorid und β-Chlorhydrin neben der Doppelverbindung gewonnenen Oel in seinem Verhalten ganz identisch war. Aus der Bisulfitdoppelverbindung wurde ein sich als Methoxyhydratropaaldehyd charakterisierendes Oel in einer Ausbeute von ungefähr der Hälfte des Destillates abzüglich des isolierten Glykols erhalten.

Das Wasserdampfdestillationsprodukt des durch Unterchlorigsäure-Anlagerung an Anethol entstehenden Gemisches besteht folglich aus wenig Anetholglykol, viel p-Methoxyhydratropaaldehyd und bisher nicht genauer untersuchtem Oel, in einem Verhältnis, das demjenigen der aus Dichlorid und β-Chlorhydrin gewonnenen Verbindungen (Aldehyd 54 % und Oel 45 %) entspricht.

Ergebnis.

Der Chlorgehalt des Anlagerungsgemisches von unterchloriger Säure an Anethol (24,8 %) steht ungefähr in der Mitte zwischen dem von Chlorhydrin (17,7 %) und von Dichlorid (32,3 %); es wird sich demnach das Gemisch zusammensetzen aus ungefähr gleichen Teilen Dichlorid und Chlorhydrinen. Von den letzteren bildet das β-Chlorhydrin die Hauptmenge, das α-Chlorhydrin nur einen

kleinen Teil. Es fand also nicht nur eine Anlagerung von Chlor und der Hydroxylgruppe, sondern gleichzeitig auch eine solche von 2 Chloratomen an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome statt.

Bei Unterchlorigsäure-Ueberschuss sind im Kern gechlorte Verbindungen (1,5 : 24,8 = ca. 6 %) beigemischt. Bei Anwendung der theoretischen Menge unterchloriger Säure enthält das Anlagerungsprodukt unverändertes Anethol.

Als ein weiteres wichtiges Resultat vorliegender Untersuchung ist die Tatsache zu erwähnen, dass beim Destillieren des Anetholdichlorids und des α-Oxy-β-chlor-dihydroanethols mit Wasserdampf bei Anwesenheit von Calciumkarbonat neben einem nicht genauer untersuchten Oel p-Methoxyhydratropaaldehyd in grösserer Menge entsteht.